

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07014609 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 01 . 95**

(51) Int. Cl

**H01M 10/40**

(21) Application number: **05188617**

(71) Applicant: **HAIBARU:KK**

(22) Date of filing: **21 . 06 . 93**

(72) Inventor: **NAGAURA TORU**

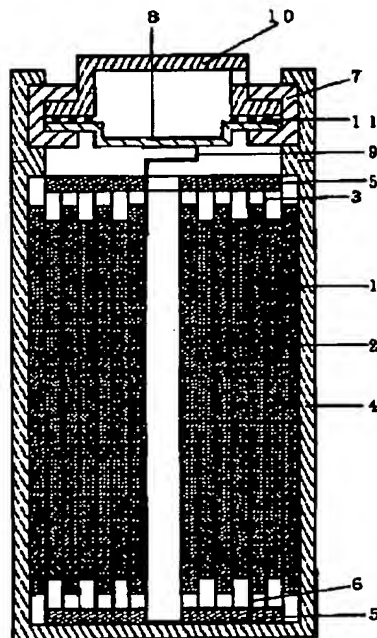
(54) **BATTERY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide an electrolyte pouring method suitable for the mass production of a nonaqueous electrolyte battery.

**CONSTITUTION:** In a battery manufacturing process in which a battery element consisting of a positive electrode 2, a negative electrode 1, and a separator 3 is accommodated in a battery container 4 for a nonaqueous electrolyte, the impregnation of the battery element with electrolyte battery is conducted by dividing ingredients of the electrolyte into at least two groups, and by separately impregnating each group. A flame resistant solvent generally has high viscosity and its penetration into the battery element is very slow, resulting in poor impregnation. To accelerate the impregnation, an auxiliary solvent is added before impregnation, and the auxiliary solvent is vaporized, then the battery element is accommodated into the battery container 4. After welding is completed, the rest of electrolyte ingredients mainly consisting a combustible solvent is finally poured to form the objective electrolyte constitution within the battery.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-14609

(43) 公開日 平成7年(1995)1月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-188617

(22) 出願日 平成5年(1993)6月21日

(71) 出願人 593015001

有限会社ハイバル

福岡県福岡市南区松原2丁目42-24

(72) 発明者 永浦 亨

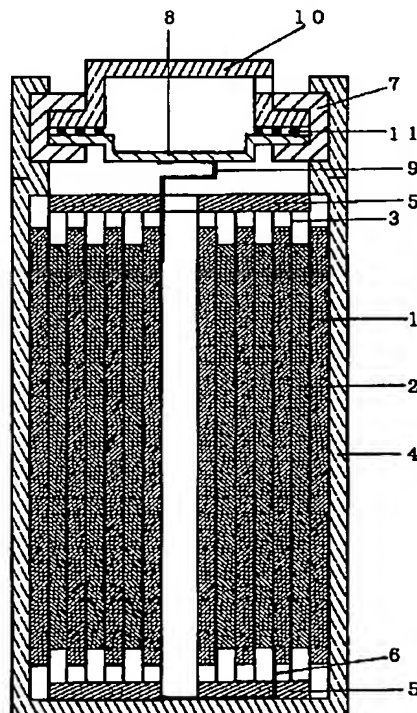
福岡県福岡市南区松原2丁目42-24

#### (54) 【発明の名称】 電池

##### (57) 【要約】

【目的】 この発明は、非水電解液電池の製造方法の改善に関するものである。

【構成】 正極、負極及びセパレータで構成された電池素子が非水電解液を含浸した状態で電池容器内に納められて密封される電池の製造工程において、電池素子への電解液含浸は電解液の構成成分を少なくとも二つの群に分割して、各群を別々に含浸して行う。難燃性の溶媒は一般に粘度が高く電池素子への浸透性はすこぶる悪く、含浸性は悪い。本発明による含浸法では含浸性を良くするための補助溶媒を加えて含浸を行い、電池素子は補助溶媒を蒸発除去した後電池容器内に納め、溶接作業を終え、可燃性溶媒を主とする電解液構成残成分を最終的に注入して目的とする電解液を電池内で構成することが出来る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極及びセパレータで構成された電池素子が非水電解液を含浸した状態で電池容器内に納められて密封された電池において、前記電池素子への電解液含浸は電解液の構成成分を少なくとも二つの群に分割して、各群を別々に含浸して行われることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】電解液の構成成分を少なくとも二つの群に分割し、電解液構成成分の主たる電解質塩は最後に含浸させる前記電解液構成成分の群には含まれないことを特長とする請求項1に記載の非水電解液電池。

【請求項3】電解液の構成成分を少なくとも二つの群に分割し、電解液構成成分の主たる電解質塩を含む前記電解液構成成分の群（A群）には電解液構成成分である無しを問わず揮発性の補助溶媒（B）を追加して含み、この電解液構成成分の群（A群）を電池素子へ含浸させた後に補助溶媒（B）を揮発除去することを特長とする請求項2に記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、非水電解液電池の製造方法の改善に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、軽量化が進められる中、その電源としての電池にも高エネルギー密度の電池の要望が強まっている。その要望に答えるために、非水電解液電池に大きな期待が寄せられ、その実用化が試みられている。既存のアルカリ電池、ニッケルカドミウム電池、鉛電池等は重負荷特性に優れており、これらの既存の電池に代わるためには非水電解液電池においても充分な重負荷特性が要求される。非水電解液電池に使用される電解液は、既存のニッケルカドミウム電池や鉛電池に使用される水溶液系の電解液に比べて50倍以上も抵抗が高い。そこで、この電解液のハンディを補って充分な重負荷特性を確保するために、非水電解液電池では、極めて薄いセパレーターを使用して電極間距離を小さくすると共に、電極を薄くして、出来るだけ電極枚数を増やして電極面積を増やしている。円筒型電池の場合であれば、出来るだけ長い電極を幾重にもロール状に巻き上げた巻回体として電池素子を構成する。しかしそのように薄い電極と薄いセパレーターで構成した電池素子には電解液を浸透させるのが困難で、非水電解液電池の製造において、その電解液注入工程が大きなネックとなっている。必要量の電解液を一度で注入しようとする、電池素子への電解液の浸透が悪いので電池容器から溢れる。従って、現在の非水電解液電池の製造では、電解液注入は具体的には次のように行われている。まず少しの電解液を注入して減圧状態に保つなどの手段で電池素子への電解液浸透を促進させ、また少しの電解液を注入しては同操作を、注入量が子定の電解液量に達するまで繰

り返す。やや大きい電池の場合はその回数が10回以上にもおよぶ。更に電池容器と蓋体との間にガスケットを介してかして密封化する円筒型電池の場合であれば、電解液注入操作の間に、ガスケットに電解液が付着し、ガスケットに付着した電解液は溶媒が蒸発しても電解質塩が残り、ガスケットと蓋体の間に電解質塩を挟んでしまうことになり電池の密封が不完全と成り、電池の保存性が著しく悪くなる問題も付随する。また角筒型電池であれば電池素子を電池容器へ収納し蓋体を溶接した後、小穴より電解液を注入しなければならず、電解液注入は更に厄介な工程であり、小穴のまわりに電解液が付着し、電解質塩などで汚れると、最終的な小穴の密閉が不完全となる。小穴のまわりを汚さず、必要量の電解液を能率良く入れる方法は今のところ見当たらない。一方、この問題を回避するため、電池素子を電池容器に納める前に電解液を含浸させる方法も考えられるが、電池素子を電池容器へ納めて後の作業として、電池素子からのリードを外部端子へ接続する電気溶接や特に角筒型電池であれば電池容器への蓋体のレーザー溶接等が成されなければならない。従って電池素子に既にこの溶接作業前に電解液を含浸している場合は、電解液の構成成分には普通可燃性溶媒を含むので極めて危険であり、電池素子を電池容器に納める前に電解液を含浸させる方法は実際には採用できない。さらに最近ではカーボンへのリチウムイオンの出入りを利用するカーボン電極を負極とする非水電解液二次電池が開発中である。この電池は本発明者等によって、リチウムイオン二次電池と名付けて1990年に始めて世の中に紹介されたもので（雑誌Progress In Batteries & Solar Cells, Vol. 9, 1990, p209）、現在では電池業界、学会においても次世代の二次電池“リチウムイオン二次電池”と呼ばれるほどに認識され、その実用化に拍車がかかっている。代表的には正極材料に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を用い、負極にはコークスやグラファイト等の炭素質材料が用いられる。特に炭素質材料として黒鉛質材料を使用した場合は電圧が高く平坦な放電特性を持つリチウムイオン二次電池が出来、非常に大きなエネルギー密度の電池となりうる。ところが黒鉛質材料を負極とする電池は特殊の電解液を使用しなければ充電効率が極めて悪い。これはリチウムがドーブされた状態の炭素は基本的には電解液と反応する為であるが、幸いにも電解液中にエチレンカーボネート（EC）を混入すれば充電効率は飛躍的に改善され、まさに次世代の二次電池としての大きな期待が持たれるものである。しかし、エチレンカーボネート（EC）を混入した電解液は、電解液注入工程で、電極素子へ電解液の浸透性が非常に悪い。従って黒鉛質材料を使用する高性能なリチウムイオン二次電池の実用化には、今後、量産製造に適用可能な電解液注入方法の確立が最大の課題である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明においては、非水電解液電池製造での電解液注入工程の問題を解決しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する手段は、電池素子への電解液含浸は電解液の構成成分を少なくとも二つの群に分割して、各群を別々に含浸させて行わう。特に電解液構成成分のうち電解質塩および難燃性溶媒は電池組み立て工程での溶接作業前に電池素子へ含浸し、可燃性の溶媒は溶接作業後に含浸する。

## 【0005】

【作用】一般に非水電池用の電解液は、種々の電池特性を改善するために２種類以上の溶媒を混合して使用する場合が殆どである。本発明においてはその電解液を構成する成分のうち、電解質塩および難燃性の溶媒をまず電池素子に含浸する。この含浸は可燃性の溶媒を含んでいないので電池組立工程での溶接作業前であっても、溶接作業における危険性はない。従って含浸方法も選択の自由度が拡がり、例えば電池素子を電池容器に納める前に電解液中に浸せきして含浸させたりも出来る。難燃性の溶媒は一般に粘度が高く電池素子への浸透性はすこぶる悪く、溶接作業前に含浸する電解液構成成分群は含浸性は悪い。そこで含浸性を良くするための補助溶媒を加えて含浸性を良くすることができる。つまり補助溶媒は含浸後蒸発除去すればよい。例えばエチレンカーボネートのように融点が高い溶媒は室温では個体であり、電池素子への含浸は室温では無理であるが、適当な浸透性の良い他の溶媒（補助溶媒）を混ぜれば、これに電解質塩を溶解させて電池素子に含浸させることが可能であり、電池素子は補助溶媒を蒸発除去した後電池容器内に納め、溶接作業を終え、電解液構成残成分を最終的に注入して目的とする電解液を電池内で構成することが出来る。最終的には溶接作業の終了したところで、電解液構成成分の残りの成分群を電池素子を納めた電池缶の中に注入すわけであるが、特に可燃性の溶媒は電解液構成成分の残りの成分群に残しておき、電解質塩は残りの成分群には含めない。従って、電解液構成成分の残りの成分群は可燃性の溶媒が中心であり粘度も低く電池素子の中には速やかに浸透する。またガスケット等に付着した場合でも電解質塩を含んでいないので、乾燥空気を吹き付けるだけで完全に乾燥除去され、電池の密封には何の障害とも成らない。

## 【0006】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

## 【0007】実施例１

図１を参照しながら本発明を具体的なかしめシール構造の円筒型電池について説明する。本発明を実施するための発電要素である電池素子は次のようにして用意した。

まず２８００℃で熱処理を施したメソカーボンマイクロビーズ（ $d_{002}=3.37\text{\AA}$ ）の９０重量部に結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）１０重量部を加え、溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドンと湿式混合してスラリー（ペースト状）にした。そしてこのスラリーを集電体となる厚さ０．０１mmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の負極（１a）を作成した。次に正極を次のようにして用意した。市販の炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）と炭酸コバルト（ $\text{CoCO}_3$ ）をLiとCoの原子比が１．０３：１の組成比になるように混合し、空気中で９００℃約５時間焼成して $\text{LiCoO}_2$ を得る。焼成後の $\text{LiCoO}_2$ は塊として得られるので、これを粉砕機で平均粒径０．０２mmの粉末とする。この粉末状 $\text{LiCoO}_2$ を９１重量部、アセチレンブラックを３重量部、グラファイトを３重量部、結合剤としてポリフッ化ビニリデン３重量部を溶剤であるＮ－メチル－２－ピロリドンと湿式混合してスラリー（ペースト状）にする。次に、このスラリーを正極集電体となる厚さ０．０２mmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の正極（２a）を作成した。続いて負極（１a）と正極（２a）をその間に多孔質ホリプロピレン製セパレータ（３）を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径１５．７mmの電池素子を作成した。本実施例で使用する正極材料及び負極材料の組合せでは、電解液としてはエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒に１モル／リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものが最適である。そこで本実施例では上記電解液の構成成分を次の２つのグループに分ける。第１群は $\text{LiPF}_6$ 及びエチレンカーボネート（EC）で構成し第２群はジエチルカーボネート（DEC）とする。第１群には更にジメチルカーボネート（DMC）を加えて、ECとDMCの混合溶媒に１モル／リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものを用意し、これに先の電池素子を浸せきし、真空含浸させた後、電池素子は５０℃の真空乾燥器中で乾燥してDMCを除去する。ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶（４）の底部には絶縁板（５）を設置し、真空乾燥器中より取り出した電池素子を室温（２１℃）まで冷やし、これを電池缶（４）の中に収納し、電池素子の上部には不織布の絶縁板（５）を設置し、ガスケット（７）を嵌める。電池素子には $\text{LiPF}_6$ とEC（融点は３９℃）が含浸されているが、室温では共に個体なので、次の溶接作業での着火、発煙、発火等の心配は一切ない。電池素子より取り出した負極リード（６）は上記電池缶の底に溶接し、電池素子より取り出した正極リード（９）は防爆弁（８）に溶接した。溶接作業の終了したところで、電解液構成成分の第２群を電池缶の中に注入する。電解液構成成分の第２群は溶媒DECだけであり、DECは粘度も低く電池素子の中には速やかに浸透し、またガスケット

トに付着した場合も乾燥空気を吹き付けるだけで完全に乾燥除去され、電池の密封には何の障害とも成らなかった。更に防爆弁(8)を図1に示すように電池内部に設置し、防爆弁の上には正極外部端子となる閉塞蓋体(10)を重ね、電池缶の縁をかしめて、図1に示す電池構造で外径16.5mm、高さ65mmの電池(A)を完成することが出来た。このように作成した電池(A)は完成後の重量測定で、全ての電池の電解液含浸量が予定の電解液量(5.5g)に対して非常に少ないばらつきの範囲であることが確認された。

#### 【0008】実施例2

図2を参照しながら本発明を具体的なレーザー溶接シール構造の円筒型電池について説明する。図2は本実施例で作成したレーザー溶接シール構造の円筒型電池の構造を示す模式的縦断面図である。まず市販の粉末状の天然黒鉛を90重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を溶剤N-メチル-2-ピロリドンと湿式混合してスラリー(ペースト状)にする。次に、このスラリーを負極集電体となる厚さ0.01mmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の負極(1b)を作成した。続いて正極を次のようにして用意した。市販の二酸化マンガ

( $\text{MnO}_2$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )をMnとLiの原子比が2:1と成る組成で良く混合し、空气中、800℃で5時間焼成して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を調整した。次に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を89重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部及びグラファイトを4重量部、結合剤としてポリフッ化ビニリデン4重量部をN-メチル-2-ピロリドンと湿式混合し、ペーストを作成する。このペーストを厚さ0.02mmのアルミニウム集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の正極(2b)を作成した。続いて負極(1b)と正極(2b)をその間に多孔質ポリプロピレン製セパレータ(3)を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径15.7mmの電池素子(B)を作成した。本実施例で使用する正極材料及び負極材料の組合せでも、電解液としてはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒に1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものが最適である。そこで本実施例でも電解液の構成成分を次の2つのグループに分ける。第1群はLiPF<sub>6</sub>及びエチレンカーボネート(EC)で構成し第2群はジエチルカーボネート(DEC)とする。第1群には更にジメチルカーボネート(DMC)を加えて、ECとDMCの混合溶媒に1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものを用意し、これに先の電池素子(B)を浸せきし、真空含浸させた後、電池素子は50℃の真空乾燥器中で乾燥してDMCを除去する。ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶(14)の底部には絶縁板(5)を設置し、真空乾燥器中より取り出した電池素子を室温(21℃)まで冷やし、こ

れを電池缶(14)の中に収納する。電池缶(14)に納められた電池素子(B)にはLiPF<sub>6</sub>とEC(融点は39℃)が含浸されているが、室温では共に個体なので、次の溶接作業での着火、発煙、発火等の心配は一切ない。電池素子の上部にも絶縁板(5)を設置し、電池素子より取り出した負極リード(6)は電池缶(14)の上部の内壁に溶接する。また電池素子より取り出した正極リード(9)は、あらかじめポリプロピレン製パッキン(17)を挟んで蓋体(19)に取り付けられた正極外部端子(18)に溶接する。次に蓋体(19)を電池缶(14)の開口部に設置し、周囲をレーザー溶接機にて電池缶と蓋体をレーザー溶接(20)して電池缶を封じる。溶接作業の終了したところで、電解液構成成分の第2群を電池缶(14)の底に儲けた小穴(15)を通して、電池缶の中に注入する。具体的にはDEC中に電池缶底の小穴(15)を下にして電池缶を約半分まで浸せきし、真空チャンパーの中で減圧にする。このとき電池缶底の小穴(15)から電池缶内のガスが吸引排出され、その後真空チャンパーを常圧に戻すことによってDECが電池缶内に入る。電解液構成成分の第2群は溶媒DECだけであり、DECは粘度も低く電池缶内へは速やかに浸透し、DEC中に浸せきされた電池缶の外部には当然DECが付着するが乾燥空気中にしばらく放置するだけで完全に乾燥除去される。DECを導入した電池缶底の小穴(15)のまわりも、付着していたDECは完全に乾燥するので、小穴の密封にも何ら問題はなかった。具体的には小穴(15)に金属ボール(16)を圧入し、エポキシ接着剤(21)をその上に固めて完全に密封して、図2に示す電池構造で外径16.5mm、高さ65mmの電池(B)を完成した。このように作成した電池(B)も完成後の重量測定で、全ての電池の電解液含浸量が予定の電解液量(5.5g)に対して非常に少ないばらつきの範囲であることが確認された。なお本発明は、上述の実施例ではリチウムイオン二次電池について示したが、他の非水電解液電池においても当然実施できる。また上述の実施例で使用した電解液の構成成分は、溶媒としてECとDEC及び電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>であるが、電解液構成成分はこれに限られるものではない。また溶接作業前に含浸する電解液構成成分群には含浸性を良くするため補助溶媒としてDMC用いたが、本実施例電解液の一つの構成成分であるDECでも補助溶媒として使用可能であり、この場合も当然補助溶媒としてのDECは含浸後蒸発除去されるものであり、溶接作業終了後に再び電解液構成残り成分としてDECが注入されることになる。つまり補助溶媒としては含浸後蒸発除去できる溶媒であれば基本的には使用可能であり、溶接作業前に含浸する電解液構成成分群の含浸性の改善度合いに照らして選択すればよい。

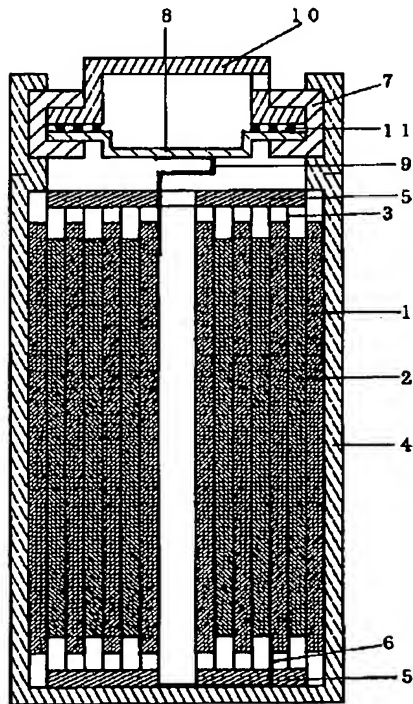
#### 【0009】

【発明の効果】本発明によれば、最高の電池性能を引き

7

出すために選択された、非水電解液電池用の電解液が、融点が高い溶媒や粘度が高く電池素子への浸透性が悪い溶媒あるいは極めて引火しやすい溶媒などを混合して構成される場合、電解液の構成成分を少なくとも2群に分割して、各群を別々に含浸させるので、電解液の含浸を容易に且つ安全に行うことが出来る。更に具体的には本発明による電解液含浸方法は、電解液構成成分が融点が高い溶媒や粘度が高く電池素子への浸透性が悪い溶媒であっても、補助溶媒を加えて含浸性を良くすることができる。また引火しやすい溶媒は、溶接作業の後に注入するので安全である。また電解液構成成分の主たる電解質塩は最後に含浸させる電解液構成成分群に含めないことで、最終的な密閉箇所を汚すことが無く、より信頼性の高い密閉が可能となる。この結果、種々の材料の組合せによる各種非水電解液電池が、その最高の性能を得るた\*

【図1】



(5)

8

\* めの最適溶媒組成の電解液を使用して大量生産することが可能となり、その工業的価値は大である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における電池の構造を示した模式的断面図

【図2】実施例2における電池の構造を示した模式的断面図

## 【符号の説明】

1は負極、2は正極、3はセパレータ、4および14は電池缶、5は絶縁板、6は負極リード、7はガスケット、8は防爆弁、9は負極リード、10および19は蓋体、15は缶底の小穴、16は金属球、17はプラスチック体、18は正極外部端子、20はレーザー溶接部、21はエポキシ接着剤である。

【図2】

